

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 書類記号 G-223, (TJ)	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO1/05310	国際出願日 (日.月.年) 21.06.01	優先日 (日.月.年) 23.06.00	
出願人 (氏名又は名称) 帝人株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C 47/88
B29K 67:00 B29L 7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C 47/88
B29K 67:00 B29L 7:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-127221 A (東レ株式会社) 9. 5月. 2 000 (09. 05. 00) 請求項1, 【0012】, 【0016】, 【0031】, 【003 4】—【0039】, 【0047】, 【0050】段落 (ファミリ ーなし)	1-4, 6, 7, 12-14 5, 8-9 10-11
Y A		
Y	JP 62-196118 A (帝人株式会社) 29. 8月. 19 87 (29. 08. 87) 請求項1, 2, 第3頁左上欄6~13行, 左下欄1行~第4頁左上 欄11行, 第5頁右上欄4行~左下欄19行 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 12-14 5, 8-9
Y		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 01

国際調査報告の発送日

11.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥吾

4F

3034

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-118558 A (三菱製紙株式会社) 28. 4月. 1 994 (28. 04. 94) 【0015】段落, 第1図 (ファミリーなし)	5
Y A	JP 62-189133 A (東洋紡績株式会社) 18. 8月. 1987 (18. 08. 87) 第4頁右上欄12~19行, 第1図 (ファミリーなし)	8-9 10-11
Y	US 5654394 A (Toray Industries Inc) 5. 8月. 1 997 (05. 08. 97) 第15頁Example 1. & JP 7-323464 A & EP 676269 A	1-9 12-14
Y	US 4478772 A (Teijin Limited) 23. 10月. 19 84 (23. 10. 84) 全文 & JP 58-183220 A & EP 92445 A2	1, 3, 4, 6, 7, 12-14 5, 8-9
Y A	US 4604453 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 5. 8月. 1986 (05. 08. 86) 全文 & JP 62-187724 A & EP 159817 A	8-9 10-11

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/98058 A1

(51) 国際特許分類⁷: B29C 47/88, B29K 67/00, B29L 7/00

2丁目14番8号 Kanagawa (JP). 新田省三 (NITTA, Shozo) [JP/JP]. 後藤 陽 (GOTO, Yo) [JP/JP]; 〒229-1105 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社 相模原研究センター内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05310

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(30) 優先権データ:
特願2000-189249 2000 年 6 月 23 日 (23.06.2000) JP
特願2000-189250 2000 年 6 月 23 日 (23.06.2000) JP
特願2000-212599 2000 年 7 月 13 日 (13.07.2000) JP
特願2000-212600 2000 年 7 月 13 日 (13.07.2000) JP
特願2000-262534 2000 年 8 月 31 日 (31.08.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

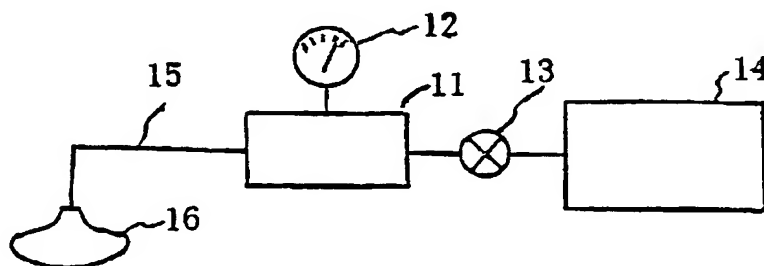
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木憲男 (TAK-AGI, Norio) [JP/JP]; 〒228-0023 神奈川県座間市立野台

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER SHEET AND FILM

(54) 発明の名称: ポリエステルのシートおよびフィルムの製造法



(57) Abstract: A process for producing a polyester sheet which comprises extruding a molten polyester in a sheet form through a die orifice, dropping the molten sheet on a cooling roll having many microcrack grooves in the surface, and keeping the sheet in close contact with the cooling roll to thereby solidify the sheet on the cooling roll, wherein the surface temperature (T, °C) of the molten polyester sheet as measured in a position 10 mm below the die orifice is maintained so as to satisfy

the following relationship (1): $T_c + 20^\circ \leq T \leq T_m + 40^\circ$ (wherein T_c and T_m are the crystallization temperature during cooling (°C) of the polyester and the melting point (°C) thereof, respectively; and T is as defined above) and the surface temperature of the cooling roll in contact with the molten polyester sheet is regulated to 5 to 100°C. Thus, a polyester sheet is continuously formed while preventing sublimates from the molten polyester from depositing on the walls of the microcrack grooves of the cooling roll.

[続葉有]

WO 01/98058 A1



(57) 要約:

オリフィス状口金から押出された熔融ポリエステルシートを、表面に多数のマイクロクラック溝が形成されている冷却ロール上に落下させ且つ密着させそして該冷却ロール上で固化させてポリエステルシートを製造する方法であって、

オリフィス口金から 10 mm 下の熔融ポリエステルの表面温度 (T、℃) を下記式 (1) :

$$T_c + 20^\circ\text{C} \leq T \leq T_m + 40^\circ\text{C} \quad \dots (1)$$

ここで、 T_c および T_m はそれぞれポリエステルの降温結晶化温度 (℃) および融点 (℃) であり、 T の定義は上記のとおりである、

を満足するように維持し且つ熔融ポリエステルシートと接触する際の冷却ロールの表面温度を 5 ~ 100℃ の範囲に制御して冷却ロールのマイクロクラックの溝内に熔融ポリエステルからの昇華物の付着を防止しつつポリエステルシートを連続的に形成する方法。

明 細 書

ポリエステルシートおよびフィルムの製造法

5 技術分野

本発明はポリエステルのシートおよびフィルムの製造方法に関する。さらに詳しくはマイクロクラックが表面に形成されている冷却ロールを用いてポリエステルシートを押出成形する際に、マイクロクラックの内部に低分子量昇華物が付着するのを抑えることができ、平滑性に優れた良好な品質のシートを、長時間高速
10 で安定して生産できるポリエステルシートの製造方法および得られたシートから二軸配向ポリエステルフィルムを製造する方法に関する。

従来の技術

重合体シートをキャストする方法として、オリフィス状の口金から押出された
15 熔融重合体のシート状物を静電密着法や気体押圧法によって、冷却ロール面に密着させ固化させる方法が従来から知られている。この方法では、冷却ロールとして表面が平滑に仕上げられている（鏡面仕上）ものが通常用いられるが、冷却ロール面に熔融重合体のシート状物を密着させる際に、冷却ロール面とシート状物との間に巻込まれる空気の排出が必要となる。

20 巻込まれる空気の排出は、キャスト速度が大きくなるに伴って困難になり、その結果種々の問題が生じるようになる。例えば、静電密着法の場合は、巻込まれた空気が泡状に介在するため、シート表面欠陥の原因になりシートの平滑性が低下する問題が生じる。また、気体押圧法の場合は、巻込まれた空気の介在がシートと冷却ロールとの間の熱伝達不足の原因となり、その結果シートの冷却不足が
25 生じる。シートが冷却不足になると、その間熔融ポリエステルに含まれる低分子量化合物の昇華が持続するため、低分子量化合物の冷却ロール面への堆積が顕著になり、これがシート面に転写して、オレンジ肌様の欠点となる問題が生じる。

また、冷却ロール表面への低分子量化合物の堆積量が増加すると熱伝達不足が

さらに顕著となり、高速度でのキャストが不能に陥る。

このような問題は、特開昭62-196118号公報で提案されている冷却ロールをマイクロクラックが形成されている表面（マイクロクラック表面）を有するものに変えることによって改良できる。すなわち、静電密着法の場合は巻込み空気がマイクロクラックの溝を通じて散逸するので、泡状の欠点が改良でき、キャスト速度を大幅に高速化できる。また、気体押圧法の場合も巻込み空気がマイクロクラックの溝を通じて散逸するので、シートと冷却ロールとの熱伝達速度の低下を防止でき、オレンジ肌様欠点の発生も回避できる。

- しかしながら、マイクロクラック表面を有する冷却ロールを用いてポリエステルシートを押出成形する方法では、マイクロクラックの通気抵抗が経時的に増加し、巻込まれた空気がマイクロクラックの溝を通じて散逸する機能が短時間で低下するという新たな問題が生じる。この原因はマイクロクラックの溝の内部に、シート状物から昇華した低分子量化合物が堆積して、溝が目詰まりを生じることによる。そのため、この目詰まりを頻繁に取除く必要が生じ、生産性の面で問題となる。

- 冷却ロール表面に堆積した付着物を除去する方法としては、①特公昭47-3917号公報および特公昭48-4465号公報に開示された、冷却ロール面のポリエステルシートとの非接触部を常時水あるいは溶剤を用いて洗浄し、水あるいは溶剤を乾燥し吸引除去する方法、②特開昭57-51462号公報に開示された、冷却ロール面をコロナ処理する方法および③特公平3-65775号公報に開示された、冷却ロール面に紫外線を照射して堆積物を分解除去する方法が知られている。

- しかしながら、上記①の方法は鏡面仕上の冷却ロールには有効であるが、マイクロクラック表面を持つ冷却ロールの場合には、溝の内部まで洗浄するのが困難な上に、溝の内部に浸入した液体の除去が困難であるため適用できない。また、上記②および③の方法も鏡面仕上の冷却ロールには有効であるが、マイクロクラック表面の冷却ロールには溝の内部の堆積物を分解除去する効果が乏しいため適用できない。

冷却ロールのマイクロクラック溝の内部を洗浄する方法として、特開平10-217307号公報には、冷却ロールを薬液のバス中に浸漬する方法が開示されているが、この方法ではシート生産の中断が避けられず、しかも冷却ロールを薬液のバスに浸漬するなど、煩雑な作業になるため実用上問題がある。

- 5 その他の解決策として、マイクロクラックの溝幅を広げる方法が考えられるが、溝幅を広げるとマイクロクラック自体のシートへの転写がオレンジ肌様欠点の要因になる場合があり、さらに冷却ロール表面に溝幅を広げたマイクロクラックを均一に形成させることが、極めて困難である等の問題が新たに発生することが予測される。

10

発明の開示

本発明の目的は、マイクロクラックの溝の目詰まりによる通気抵抗の上昇速度を低いレベルに抑えてポリエステルシートを冷却し、それによってシート生産の中断頻度を低減できかつ設備も大掛かりにする必要のないポリエステルシート

- 15 製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、マイクロクラック溝を持つ冷却ロールにより転写のない従って高品質のフィルムを与えることができるポリエステルシートの製造方法を提供することにある。

- 20 本発明のさらに他の目的は、上記本発明方法で製造されたポリエステルシートから二軸配向ポリエステルフィルムを製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

オリフィス状口金から押出された溶融ポリエステルシートを、表面に多数のマイクロクラック溝が形成されている冷却ロール上に落下させ且つ密着させそして該

- 25 冷却ロール上で固化させてポリエステルシートを製造する方法であって、

オリフィス口金から10mm下の溶融ポリエステルシートの表面温度（T、℃）を下記式（1）：

$$T_c + 20^\circ\text{C} \leq T \leq T_m + 40^\circ\text{C} \quad \dots (1)$$

ここで、 T_c および T_m はそれぞれポリエステルの降温結晶化温度 (°C) および融点 (°C) であり、 T の定義は上記のとおりである、
を満足するように維持し且つ溶融ポリエステルシートと接触する際の冷却ロールの表面温度を $5 \sim T_g - 20^\circ\text{C}$ の範囲 (ここで、 T_g はポリエステルのガラス転移温度である) に制御して冷却ロールのマイクロクラックの溝内に溶融ポリエステルからの昇華物の付着を防止しつつポリエステルシートを連続的に形成する、
5 ことを特徴とするポリエステルシートの製造法によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、
本発明の上記製造方法で得られたポリエステルシートを、機械軸方向および横方向に二軸延伸せしめることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルムの製造法
10 によって達成される。

図面の簡単な説明

図1は、冷却ロールのマイクロクラックの溝の通気抵抗を測定するための装置
15 の模式図である。

図2は、図1の通気抵抗測定装置の吸盤部分の拡大断面を示す模式図である。

発明の好ましい実施の態様

以下、本発明のポリエステルシートの製造法について先ず説明する。

20 本発明では、冷却ロールとして表面に多数のマイクロクラックの溝が形成されている冷却ロールが用いられる。すなわち、冷却ロールの表面の平坦面に微細で無秩序な多数の溝が存在し、この溝は表面から深部に向かって繊細なクラックを形成している。

マイクロクラックの溝は上記の如く非規則的に形成されているが、この形成状況は後述する真空漏洩法によって測定される通気抵抗が、好ましくは10,000秒以下、より好ましくは5,000秒以下、特に好ましくは1,000秒以下であるようになされている。最も好ましい通気抵抗の範囲は2~500秒である。
25 通気抵抗が10,000秒を超えるとキャスト速度の向上は期待薄となる。

本発明における通気抵抗とは、冷却ロールの表面に真空領域を設けたとき、冷却ロールの表面のマイクロクラックの溝を通じて空気が流入し、この時真空吸引を停止すると真空度が低下するが、この真空度が一定値から他の一定値まで低下するに要する時間をもって表す。通気抵抗の具体的な測定法は、図1にその概略

5 図を示すように、真空計12の付いた容器11の一端に真空コック13を介して真空ポンプ14を接続し、他端に真空ホース15を介してゴムの吸盤（例えば株式会社妙徳製FPM. PFYK-40）16を付ける。真空コック13から吸盤16までの有効な真空容積を100ccとする。図2に吸盤部分の拡大断面の模式図に示すように、直径40mmの吸盤（16, 22）を冷却ロールの表面24

10 に押し当て、直径30mmのポーラスなシート（例えば日本精線株式会社製ナスロン低密度焼結体8-L-500）23を吸盤の外周面と接触するように吸盤の中央に置いて押し当てる。次いで真空ポンプ14により100ccの該容器を-93.1kPa（-700mmHg）以下の真空にしてコック13を閉じると、吸盤部分の表面の溝を通じて真空系に空気が流入するため真空度が低下する。こ

15 の時真空度が-93.1kPaから-86.45kPa（-700mmHg から -650mmHg）に低下するに要する時間をもって通気抵抗と定義する。なお通気抵抗の測定に先立って測定器の真空漏れをチェックするために、磨かれたガラス板の通気抵抗が20,000秒以上であることを確認する。

また、冷却ロールは、該冷却ロール表面上に設けられた任意方向の長さ10m

20 mの仮想直線に対して交差する少なくとも5本のマイクロクラックの溝を該冷却ロール表面に有し、該交差するマイクロクラックの溝の70%以上の数のマイクロクラックの溝が該仮想直線との交差点において0.1~100μmの範囲の溝幅を有しそして該仮想直線と交差するマイクロクラックの溝の全数の交差点における溝幅の合計が5mm以下であるのが好ましい。溶融シートが冷却ロール面に

25 密着する際その間に巻込まれた空気は、このマイクロクラックの溝を通して排出される。

マイクロクラックの溝のシートへの転写（オレンジ肌用欠点）強度は、マイクロクラックの溝幅に依存するので、転写強度をより軽微にするためには溝幅は1

0 0 μm 以下、望ましくは5 0 μm 以下、さらに望ましくは2 0 μm 以下とするのが好ましい。

さらに、多数のマイクロクラックの溝が冷却ロール表面に開口する開口溝面積の合計は冷却ロール表面1 mm^2 当り0. 0 1～0. 3 mm^2 であるのが好まし

5 い。

この値が0. 0 1未満であると、キャストの高速化を十分に大きくし難く、またこの値が0. 3を超えるとキャストの際に冷却ロール上で固化させたポリエステルシートが冷却ロールから剥離し難い不都合が生じ易くなる。

下限値はキャストを高速化するため0. 0 2であることが好ましく、上限値は
10 ポリエステルシートの冷却ロールからの剥離を良好なものとするため0. 2であることが好ましい。

開口溝面積の合計は、溶融ポリエステルシートと接触する冷却ロールの表面の少なくとも一箇所の1 mm^2 の部分を測定すればよいが、溶融ポリエステルシートと接触する冷却ロールの表面の少なくとも4 箇所（冷却ロールの幅方向における中央部において円周方向に角度9 0°で直交する4 箇所）測定して平均する
15 のが好ましく、1 2 箇所（冷却ロールの幅方向における中央部および両端部と中央部との中間部において円周方向に角度9 0°で直交する1 2 箇所）測定して平均するのが特に好ましい。

本発明方法は、上記の如き冷却ロールの表面上に、オリフィス状口金から押出
20 された溶融ポリエステルシートを落下させ且つ密着させさらに該冷却ロール上で固化させる。

オリフィス状口金とは、例えばTダイ、フィッシュテールダイ、I ダイ等で、直線状の開口部を有する口金である。口金先端に幅方向オリフィスに平行にパイプを埋める口金为好都合である。

25 溶融ポリエステルシートを冷却ロールの表面に密着させる方法としては、例えば溶融ポリエステルシートに静電荷を付加してクーロン力で冷却ロール面に密着する静電密着法や、空気を主体とする気体の静圧をシートに作用させて、冷却ロール面に密着させる気体押圧法を好ましい方法として挙げることができる。

冷却ロールの冷却方式としては、種々採用できる。

- 冷却ロールとしては、中でも内部に冷却水を導入しそして排出して冷却ロール表面上のポリエステルシートを冷却する方式のものが好ましい。また、その場合、排出時の冷却水の温度を導入時の冷却水の温度よりも1～10℃の上昇に抑える
- 5 のが好ましい。温度上昇が10℃を超えると、冷却ロールでの冷却能力が低下して冷却過程でのシート温度が上がりシート状物から昇華する低分子量化合物の量が増えると共に、シート状物が冷却ロールに粘着して冷却ロールからシートが剥離し難くなり、シート成形速度を下げざるを得なくなる。加えて、冷却ロール幅方向に温度差が発生して得られたシートの品質が幅方向で異なるなどの不具合が生じ易くなる。
- 10

また、温度上昇を1℃より低く抑えるには、冷却ロールに流す冷却水の水量を必要以上に多くする必要がある、冷却装置、ポンプなどの設備が大型化して、設備コスト、運転コストが大きくなる不具合が生じ、好ましくない。

- 温度上昇の上限は、8℃であることが好ましく、6℃であることが特に好ましい。また、温度上昇の下限は、2℃であることがシートの品質が優れたものになるため好ましく、3℃であることが特に好ましい。
- 15

冷却ロールのロール直径は、好ましくは0.6～4.0mの範囲にある。

- 冷却ロールの直径が0.6m未満では、冷却能力が不足してマイクロクラックの溝の目詰まりが早くなり易く、冷却ロールからの剥離性が悪くなり易い。4.0mを超えると冷却能力は十分であるが、ロールが大きすぎてマイクロクラックの表面加工が困難となり、その加工費が増大する。実用的な冷却ロールの直径の下限は、0.8m以上が好ましく、1.0m以上が特に好ましい。直径の上限は3.5m以下が好ましく、3.0m以下が特に好ましい。
- 20

- また、冷却ロールの多数のマイクロクラックの溝を有する表面を持つシェルの厚みは好ましくは5～30mmである。
- 25

冷却ロールのシェル厚みが5mm未満では冷却ロールの強度が十分に維持でき難くなり、ロールの変形によりシートの平面性が悪化し易い。30mm以上では冷却水からの熱伝達が悪くなってシートの冷却不足が発生し易くなる。実用的な

冷却ロールのシェル厚みの下限は7 mm以上で好ましくは9 mm以上で、上限は25 mm以下で好ましくは20 mm以下である。

本発明方法では、オリフィス口金から10 mm下の熔融ポリエステルシートの表面温度 (T , $^{\circ}\text{C}$) は、下記式 (1)

5
$$T_c + 20^{\circ}\text{C} \leq T \leq T_m + 40^{\circ}\text{C} \quad \dots (1)$$

ここで、 T_c および T_m はそれぞれポリエステルの降温結晶化温度 ($^{\circ}\text{C}$) および融点 ($^{\circ}\text{C}$) である、

を満足する温度に維持される。

- シートの表面温度が $T_m + 40^{\circ}\text{C}$ を超えると本発明の効果が得られず、また $T_c + 20^{\circ}\text{C}$ より低いと、口金先端のオリフィス部分に固化したポリエステル等の突起物が生じ、この突起がオリフィスから押出されたシートと接触してシートに筋状の欠点が生じたり、また脱落した突起物がシートに付着して引取られてシートの欠点になる。シートの表面温度の上限は、 $T_m + 30^{\circ}\text{C}$ であることが本発明の効果が一層顕著になるため好ましく、 $T_m + 25^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。
- 10 また、シートの表面温度の下限は、 $T_c + 25^{\circ}\text{C}$ であることがシート表面の平滑性が優れたものになるため好ましく、 $T_c + 30^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。
- 15

シートの表面温度を本発明の範囲に保持することによって、熔融ポリエステルに含まれる低分子量化合物がシート内部から表面へ拡散するのを抑制し、さらに表面からの昇華を抑制して冷却ロール表面への堆積速度を抑制することができる。

- 20 また、低分子量化合物の冷却ロール表面への堆積のみならず、マイクロクラックの溝の内部への堆積をも抑制されるので、マイクロクラックの溝の通気抵抗の経時変化が抑制でき、その結果キャスト速度を高いレベルで長時間維持できる。

表面温度は放射式温度計で測定できる。放射式温度計はシート状物の表面温度を選択的に測定でき、しかも非接触式測定であるためシート状物に外乱を与えないので好都合である。

- 25

また、ポリエステルの融点および降温結晶化温度は、示差走査熱量計 (DSC) で測定される。ポリエステルサンプル約10 mgをアルミ製パンに入れ30 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱して熔融し、次いで該パンを氷上に移して急冷し測定サンプル

とする。この測定サンプルを 25°C から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温して融解ピーク温度を融点 ($T_m: ^{\circ}\text{C}$) とする。一方、ポリエステルサンプル約 10mg をアルミ製パンに入れ 300°C で5分間加熱して溶融した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で降温し、結晶化ピーク温度を降温結晶化温度 ($T_c: ^{\circ}\text{C}$) とする。

- 5 シート表面温度を上記範囲に保持するには、口金あるいは口金先端部分に空気あるいはオイル等の冷媒を流して熱交換する方法がある。シートの表面温度に斑を生じぬように低下させるためには、口金先端部分の幅方向オリフィスに平行にパイプを埋め込んで前記冷媒を循環したり、温度斑の観点からヒートパイプを埋め込んで口金先端を制御する方法が好ましい。
- 10 また、本発明方法では、溶融ポリエステルシートと接触する前の冷却ロールの表面温度が $5 \sim T_g - 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に維持される。冷却ロールの表面温度を $5 \sim T_g - 20^{\circ}\text{C}$ に維持することにより、前記の如き表面温度 T に維持された溶融ポリエステルシートを受け取って、冷却ロールのマイクロクラックの溝に昇華物が付着し堆積するのを有効に防止することができる。ロールの表面温度は $10 \sim T_g - 25^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $15 \sim T_g - 30^{\circ}\text{C}$ の範囲がさらに好ましい。

本発明で対象とするポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなる芳香族ポリエステルを好ましいものとして挙げることができる。

- 芳香族ポリエステルとしては、例えば主たる芳香族ジカルボン酸成分がテレフタル酸であるかまたは2, 6-ナフタレンジカルボン酸であるポリエステルが好ましい。
- 20

- 主たる芳香族ジカルボン酸成分がテレフタル酸であるポリエステルは、ジカルボン酸成分の50モル%以上特に80モル%以上がテレフタル酸であるのが好ましい。テレフタル酸以外の他のジカルボン酸成分としては、例えば2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸を
- 25
- 挙げることもできる。また、脂肪族グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジ

オール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができる。このうちエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール
5 が好ましく、特にエチレングリコールがポリエステルフィルムの機械的特性や熱的特性等に優れるため好ましい。

テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とするポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートを好ましく例示することができる。ポリエチレンテレフタレートは、50モル%以下、特に20モル%以下の割合でテレフタル酸およびエ
10 チレングリコール以外の他の成分が共重合されたものであってもよい。

また、主たる芳香族ジカルボン酸が2, 6-ナフタレンジカルボン酸であるポリエステルはジカルボン酸成分の50モル%以上、特に80モル%以上が2, 6-ナフタレンジカルボン酸であるのが好ましい。2, 6-ナフタレンジカルボン酸以外の他のジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、
15 ヘキサヒドロテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸を挙げることができる。また脂肪族グリコール成分としては、上記した例と同じ具体例を挙げる事ができる。

2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするポリエステルとしては、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを好ましく
20 例示することができる。ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは50モル%以下、特に20モル%以下の割合で2, 6-ナフタレンジカルボン酸およびエチレングリコール以外の他の成分が共重合されたものであってもよい。

ポリエチレンテレフタレートには50重量%以下の割合で他の重合体、例えばポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどが混合されていてもよい。

25 他方、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートには50重量%以下の割合で他の重合体、例えばポリエチレンテレフタレートなどが混合されていてもよい。

本発明方法で溶融ポリエステルシートを冷却ロール表面に密着させるには、上

記の如く、熔融ポリエステルシートに静電気を付与して電荷の移動を介して冷却ロールに密着させるかあるいは熔融ポリエステルシートが冷却ロールと接触する面側の雰囲気圧力を反対面側の雰囲気圧力よりも低くして冷却ロールに密着させる方法が好ましく採用される。

- 5 これらのうち、前者の静電密着法を採用する場合には、熔融ポリエステルがテレフタル酸を主たる酸成分とするポリエステルの熔融シートであるときには、その比抵抗が $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ でありそして熔融ポリエステルシートに初期蓄積電荷量が $2.5 \sim 8.5 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ 、より好ましくは $3.0 \sim 8.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ となるように静電気を付与するのが好ましい。
- 10 熔融ポリエステルシートが2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするポリエステルの熔融シートであるときには、その比抵抗が $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ でありそして熔融ポリエステルシートに初期蓄積電荷量が $2.2 \sim 8.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ 、より好ましくは $2.5 \sim 7.5 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ となるように静電気を付与するのが好ましい。
- 15 初期蓄積電荷量が上記下限値未満であると静電密着法で高速でシートを得難く、また上記上限値を超えるとフィルム中の粗大な粒子や異物が多くなる問題が生じ、あるいはポリマーの熱安定性が不足してフィルムが黄色に着色するなどの問題が生じ易くなる。

- 熔融状態での初期蓄積電荷量が本発明の範囲となるポリエステルは、上記ポリ
- 20 エステルにアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Pまたはそれらの化合物等、それら金属化合物を少なくとも1種以上を配合することにより調整することができる。これらの金属化合物のうち、Mg化合物（例えば酢酸マグネシウム）が好ましく、P化合物と併用することが特に好ましい。

- 金属化合物の配合割合は、例えばポリエステル中に金属原子として20～2,
- 25 000 ppmであることが好ましく、さらに50～1,000 ppm、特に100～600 ppmであることが好ましい。

本発明において、ポリエステルシートの成形速度は、テレフタル酸を主たる酸成分とするポリエステルにあっては、 $65 \sim 250 \text{ m}/\text{min}$ とするのが好まし

く、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするポリエステルにあっては40~200m/minとするのが好ましい。

本発明において成形されたシートの厚さは5~400 μ mであることが好ましい。

- 5 本発明によれば、本発明の上記方法によって得られたポリエステルシートを、機械軸方向と横方向とに二軸延伸することによる二軸配向ポリエステルフィルムの製造法が同様に提供される。この方法により二軸延伸フィルム表面へのマイクロクラックの転写を大幅に軽減できる。

- 本発明において二軸延伸とは、未延伸シートを予熱して機械軸方向に延伸し、
- 10 続いて横方向に延伸する逐次二軸延伸すること、あるいは機械軸方向と横方向の延伸を同時に行う同時二軸延伸することである。特に逐次二軸延伸の場合は種々の公知の延伸方法、例えば特開昭54-8672号公報や特開昭54-8672号公報に提案されている延伸方法が都合よく適用できる。例えば未延伸シートを、複数の区間で加熱と延伸を繰り返して機械軸方向の合計倍率が2~10倍になる
- 15 ように機械軸方向に多段階に延伸し、この複数の機械軸延伸区間の間に、および／または機械軸延伸工程に続いて横方向の合計倍率が2~10倍になるように延伸して、両者の延伸倍率の積が4~50倍、好ましくは9~40倍、特に好ましくは12~30倍にする方法も本発明に用いることができる。

20 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、各特性値は下記の方法によって測定した。

- 尚、実施例の中で『部』と記載したものは、『重量部』のことを表す。また、
- 25 フィルムの縦方向とはフィルムの製造における押出方向を、横方向とはフィルム面内の縦方向と直交する方向を意味する。

(1) ポリエステルの融点 (T_m)

サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入する。サンプルを封

入したアルミニウム製パンを示差熱量計（デュポン社製・V4. OB 2000型 DSC）に装着し、25℃から300℃まで20℃/minの速度で昇温させた後、300℃で5分間保持し、次いでこのパンを示差熱量計から取出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、25℃から20℃/minの速度で昇温させた際に生じる融解ピークの頂点温度をポリエステルの融点（ T_m ：℃）とする。

（2） ポリエステルの降温結晶化温度（ T_c ）

サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入する。サンプルを封入したアルミニウム製パンを示差熱量計（デュポン社製・V4. OB 2000型 DSC）に装着し、25℃から300℃まで20℃/minの速度で昇温させた後、300℃で5分間保持し、次いで10℃/minの速度で降温させた際に生じる結晶化ピークの頂点温度を降温結晶化温度（ T_c ：℃）とする。

（3） ポリエステルのガラス転移温度（ T_g ）

サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入する。サンプルを封入したアルミニウム製パンを示差熱量計（デュポン社製・V4. OB 2000型 DSC）に装着し、25℃から300℃まで20℃/minの速度で昇温させた後、300℃で5分間保持し、次いでこのパンを示差熱量計から取出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、25℃から10℃/minの速度で昇温させてガラス転移温度（ T_g ：℃）を測定する。

（4） 熔融ポリエステルシートの表面温度（ T ）

オリフィス口金から10mm下の熔融ポリエステルシートの幅方向でシートの中央部分の表面温度を非接触式温度計（株式会社キーエンス製・IT2-60型ポイントマーカー付ハンディ温度計：放射率設定値0.93）で測定する。測定面は熔融ポリエステルシートの冷却ロールに接しない側で実施する。

（5） 冷却ロールの表面温度

熔融ポリエステルシートが冷却ロールへ接触する前の冷却ロールの表面温度を非接触式温度計（帝人エンジニアリング株式会社 ロール温度測定装置TLR-1）にて測定する。放射率は、別途接触式温度計で測定した値と一致するよう設

定する。冷却ロール表面温度の測定位置は、溶融ポリエステルシートが冷却ロールへ接触する前の50 mmから200 mmまでの区間とする。

(6) 真空漏洩法による通気抵抗

本発明における通気抵抗とは、粗面の表面（冷却ロールの表面）に真空吸引により一定真空度の真空領域を設け、真空吸引を停止した後、粗面の溝を通じて空気が流入し、真空度が一定値から他の一定値まで低下するのに要する時間のことである。

この時通気抵抗の具体的な測定法は、第1図にその概略図を示すように、真空計12の付いた容器11の一端に真空コック13を介して真空ポンプ14を接続し、他端に真空ホース15を介してゴムの吸盤（例えば株式会社妙徳製FPM、PFYK-40）16を付ける。真空コック13から吸盤16までの有効な真空容積を100 ccとする。第2図に吸盤部分の拡大断面の模式図に示すように、直径40 mmの吸盤（16, 22）を冷却ロール表面24に押し当て、吸盤の外周面が接触するように直径30 mmのポーラスなシート（例えば日本精線株式会社製ナスロン低密度焼結体8-L-500）23を吸盤の中央に置いて押し当てる。次いで真空ポンプ14により100 ccの該容器を-93.1 kPa（-700 mmHg）以下の真空にしてコック13を閉じると、吸盤部分の粗面の溝を通じて真空系に空気が流入するため真空度が低下する。この時真空度が-93.1 kPaから-86.45 kPa（-700 mmHg から-650 mmHg）に低下するに要する時間を通気抵抗と定義する。なお通気抵抗の測定に先立って測定器の真空漏れをチェックするために、磨かれたガラス板の通気抵抗が20,000秒以上であることを確認する。

また、通気抵抗の測定は、冷却ロール幅方向の中央部を回転方向に90度のピッチで4箇所とし、その平均値を冷却ロールの通気抵抗とする。

(7) マイクロクラックの交差クラック数

冷却ロール表面に長さ10 mmの走査線を描きこの部分を光学顕微鏡（ユニオン光学株式会社製・RMP型ロールスコープ）にて倍率100倍で観察し、写真撮影する。得られた写真から、長さ10 mmの走査線に交差するクラックの総数

を求める。

(8) マイクロクラックの平均開口幅

冷却ロール表面に長さ10mmの走査線を描きこの部分を光学顕微鏡（ユニオン光学株式会社製・RMP型ロールスコープ）にて倍率500倍で観察し、写真
5 撮影する。得られた写真から、長さ10mmの走査線に交差する全てのクラックの幅を求め、その平均値を平均開口幅とする。

(9) ポリマーの溶融粘度

JIS K7210に準じて高化式フローテスター（株式会社島津製作所製）により、溶融ポリマーを測定用シリンダー内で300℃で60秒間保った後、長
10 さ10mm直径1mmの形状のノズルから溶融ポリマーを荷重30MPaの条件で吐出させて溶融粘度（Pa・s）を測定する。

(10) 溶融ポリマーの比抵抗

溶融ポリマーの比抵抗は、ブリッティシュ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Brit. J. Appl. Phys.）第17巻、第1149～
15 1154頁（1966年）に記載の方法に従って測定する。但し、溶融温度をポリマーがテレフタル酸を主たる酸成分とするポリエステルの場合は290℃とし、2,6-ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするポリエステルの場合は295℃として、直流1,000Vの電圧を印加した直後の値を測定する。

(11) 初期蓄積電荷量

20 溶融状態での初期蓄積電荷量は、特開昭62-189133号公報に記載の方法に従って測定した。但し、ポリマーの溶融温度はポリマーがテレフタル酸を主たる酸成分とするポリエステルの場合は275℃とし、ポリマーが2,6-ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするポリエステルの場合は295℃として、直流1,200Vの電圧を3分間印加した時の電圧および電流値から算出する
25 。

(12) シートまたはフィルム厚み

マイクロメータで10箇所測定し、その平均値をシートまたはフィルムの厚みとする。

(13) 金属化合物の配合割合

蛍光X線(理学電気工業株式会社 蛍光X線3270型)によってポリマー中の金属量(単位ppm)を測定する。

実施例1-1

- 5 ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート (T_m : 270°C、 T_c : 220°C) を口金先端温度を255°Cに設定してあるTダイから、厚さ150 μm の熔融ポリエステルシートとして押出し、これを表面温度35°Cに維持してあるマイクロクラック表面の回転冷却ドラムに静電密着法により密着させ冷却させながら速度53 m/minでポリエステルシートを製膜した。押出されたシート状物の口金から約10 mm下の表面温度は262°Cであった。また、用いた冷却ロールは、表面のマイクロクラックの平均溝幅が2.3 μm 、製膜前の平均通気抵抗は380秒のものであり、製膜初期に評価した欠点のない良好なシートが得られる最高キャスト速度は56 m/minのものであった。
- 10

- 得られたポリエステルシートは、引続いて縦方向に3.9倍、横方向に4.2倍逐次二軸延伸し、この条件で6日間二軸延伸ポリエステルフィルムを製膜した。製膜開始後4日目に製膜を一時中断して、冷却ロール面に堆積した昇華物を除去(洗浄剤含有水溶液を含ませた布を硬く絞ってロール表面を拭いた)し、さらに製膜を2日間続行した。途中切断等のトラブルもなく好調に製膜することができた。また、得られた二軸延伸フィルムは表面欠点がなく透明平滑な高品質フィルムであった。製膜終了後に冷却ロールを評価した結果、最高キャスト速度は56 m/minで、製膜初期と比較して経時変化は無く、また通気抵抗も383秒でほとんど変化がなかった。
- 15
- 20

比較例1-1

- 口金先端温度を307°Cとし、押出されたシート状物の表面温度が312°Cであったこと、冷却ロール面に堆積した昇華物の除去操作頻度を変えたこと以外は実施例1-1と同様の方法および条件で6日間製膜した。冷却ロール表面への昇華物の堆積速度が速く、フィルムにオレンジ肌様の欠点が生じるのを防ぐため、製膜の過程で冷却ロール面に堆積した昇華物の除去清掃を3回実施する必要がある。
- 25

った。また、製膜開始後6日目に横延伸工程でフィルム切断が頻発するトラブルが発生したため、製膜を中止した。尚、製膜初期に評価した最高キャスト速度（56m/min）に対し、製膜終了後に評価した最高キャスト速度は52m/minで経時変化が認められた。また、製膜前の平均通気抵抗が380秒であったのに対し、製膜終了後の平均通気抵抗は391秒であり性能低下が認められた。通気抵抗が局部的に436秒にまで悪化している部分もあった。

実施例1-2

比較例1-1で6日間製膜に使用した冷却ロールを再生洗浄した結果、平均通気抵抗が380秒、最高キャスト速度が56m/minであり、製膜初期の値に戻った。この冷却ロールを用い、実施例1-1と同様の条件で6日間二軸延伸ポリエステルフィルムを製膜した。製膜の結果実施例1-1と同等の結果が得られ、切断トラブルも生じなかった。

実施例1-3

実施例2で6日間製膜に使用した冷却ロールの表面に堆積した昇華物を除去したもの（冷却ロールを再生洗浄しないもの）を用い、実施例1-2と同様の条件で6日間二軸延伸ポリエステルフィルムを製膜した。製膜の結果実施例1-2と同等の結果が得られた。

実施例2-1

ポリエチレンテレフタレート（ T_m : 260℃、 T_g : 79℃、 T_c : 160℃）を口金先端温度を260℃に設定してあるTダイ（幅400mmの口金）から厚さ210μmのポリエステルシートとして押出し、これを表面温度30℃に維持してあるマイクロクラック表面の回転冷却ドラムに静電密着法により密着させ冷却させながら65m/minの速度でポリエステルシートを製膜した。押出されたシート状物の口金から約10mm下の表面温度は265℃であった。引き続いてこの未延伸シートを縦方向に3.6倍、次いで横方向に3.9倍二軸延伸し、さらに215℃の温度で熱処理して二軸延伸フィルムとした。

冷却ロールには、真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均29秒のマイクロクラック表面（表面上の走査線10mmに対し交差するクラックの数が平均

75個であり、走査線10mmに対し交差する全クラックの平均開口幅が $12\mu\text{m}$ のものを用いた。また、キャストの間、シート状物が着地する点から100mm上流の冷却ロールの表面温度（ロール温度測定装置TLR-1で測定）は 52°C であった。

- 5 得られた未延伸シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められたが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たすものであった。尚、未延伸シートの転写模様の山脈の高さは約 $0.06\mu\text{m}$ であったが、二軸延伸フィルムの転写模様の高さは $0.02\mu\text{m}$ の検出精度では検知できなかった。
- 10 きなかった。

実施例3-1

- 熔融粘度が $1,200\text{Pa}\cdot\text{s}$ のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート ($T_m: 270^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g: 121^{\circ}\text{C}$) を熔融し、幅400mmの口金から厚さ $120\mu\text{m}$ のシート状に押出し、静電密着法を併用しながら冷却ロールにて $55\text{m}/\text{min}$ の速度でキャストし、冷却ロールに下記のものを用いた以外は実施例1-1と同様の未延伸シートを得た。引き続いてこの未延伸シートを縦方向に3.9倍、次いで横方向に4.1倍二軸延伸し、さらに 225°C の温度で熱処理して二軸延伸フィルムとした。
- 15

- 冷却ロールには、真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均29秒のマイクロクラック表面（表面上の走査線10mmに対し交差するクラックの数が平均75個であり、走査線10mmに対し交差する全クラックの平均開口幅が $12\mu\text{m}$ ）のものを用いた。また、キャストの間、シート状物が着地する点から100mm上流の冷却ロールの表面温度（ロール温度測定装置TLR-1で測定）は 55°C であった。
- 20

- 25 得られた未延伸シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められたが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たすものであった。尚、未延伸シートの転写模様の山脈の高さは約 $0.05\mu\text{m}$ であっ

たが、二軸延伸フィルムの転写模様の高さは $0.01\mu\text{m}$ の検出精度では検知できなかった。

実施例 4-1

マグネシウム化合物 (80 ppm)、リン化合物 (30 ppm)、アンチモン化合物 (250 ppm) を含有し、熔融時の比抵抗が $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート ($T_g: 121^\circ\text{C}$ 、 $T_m: 270^\circ\text{C}$) を、押出機で熔融し、口金から厚さ $180\mu\text{m}$ のシート状に押し出し、下記に示すマイクロクラック表面の冷却ロールに静電密着法を併用して密着させ固化させる以外は実施例 1-1 と同様に未延伸シートを得た。熔融シートの着地点近傍の冷却ロール表面温度は 63°C 、シート成形の最高速度は $98\text{m}/\text{min}$ であった。この未延伸シートを一旦巻取り、次いで縦方向に3.6倍、横方向に3.9倍に二軸延伸した。

キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均65秒、表面上の走査線 10mm に対し交差するクラックの数が平均105個であり、走査線 10mm に対し交差する全クラックの平均開口幅が $7\mu\text{m}$ のものである。

得られた成形シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められるが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、また粗大異物もなく、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例 5-1

マグネシウム化合物 (90 ppm)、リン化合物 (30 ppm)、アンチモン化合物 (330 ppm) を含有し、熔融時の比抵抗が $7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ のポリエチレンテレフタレート ($T_g: 79^\circ\text{C}$ 、 $T_m: 260^\circ\text{C}$) を、口金から厚さ $180\mu\text{m}$ のシート状に押し出し、下記に示すマイクロクラック表面の冷却ロールに静電密着法を併用して密着させ固化させる以外は実施例 2-1 と同様に未延伸シートを得た。熔融シートの着地点近傍の冷却ロール表面温度は 48°C 、シート成形の最高速度は $130\text{m}/\text{min}$ であった。この未延伸シートを一旦巻取り、次い

で縦方向に3.6倍、横方向に3.9倍に二軸延伸して、215℃で熱処理をした。

キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均65秒、表面上の走査線10mmに対し
5 し交差するクラックの数が平均105個であり、走査線10mmに対し交差する全クラックの平均開口幅が7 μ mのものである。

得られた成形シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められるが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、また粗大異物もなく、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての
10 品質基準を満たしていた。

実施例6-1

キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均65秒、表面上の走査線10mmに対し
15 し交差するクラックの数が平均640個であり、走査線10mmに対し交差する全クラックの平均開口幅が6 μ mのものである。

テープ状放電電極は断面が矩形で、厚さ50 μ m、幅8mm、長さ方向に一樣な形状のステンレス製テープで、6.7Kvの正の直流電圧を印加した。

口金からポリエチレンテレフタレートを厚さ180 μ m、幅420mmのシート状に押出し、前記マイクロクラック表面の冷却ロールに前記テープ状放電電極
20 (溶融シート表面から2mm離れた位置に設置し、かつ溶融シートが冷却ロール表面に着地する箇所の近傍にテープ状電極の断面の長軸が冷却ロール面にほぼ垂直になるように設置した。)で静電密着させキャストする以外は実施例2-1と同様に未延伸シートを製膜してロール状に巻き取った。

この時キャスト速度100m/minにおいて、欠点の無い高品質のシートを
25 安定に生産するためのテープ状電極の許容移動幅は冷却ロールの周方向に1.5mmで、この電極の許容移動幅は安定しており24時間経過後も不変であった。また、シートにはオレンジ肌様欠点は認められず、表面平滑性が良好なものであった。このようにキャストして一旦巻き取ったシートを、次いで縦方向に3.6

倍、横方向に3.9倍に二軸延伸して、215℃で熱処理をした。得られた二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性について高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例7-1

- 5 キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均75秒、表面上の走査線10mmに対し交差するクラックの数が平均610個であり、走査線10mmに対し交差する全クラックの平均開口幅が4 μ m、粗さは0.09 μ m(Ra)のものである。
- 10 口金からポリエチレンテレフタレートを厚さ210 μ mのシート状に押出し、前記マイクロクラック表面の冷却ロールに密着させキャストした。その際ダイと冷却ロールの中間に減圧チャンバーを設け、このチャンバーを減圧にすることで、押出しシートの冷却ロールと接触する側の表面近傍の雰囲気減圧にして、押出しシートを冷却ロールと密着させる以外は実施例2-1と同様に未延伸シートを製膜してロール状に巻き取った。
- 15 減圧チャンバー内の減圧度を1,400Paに保持した時、空気の巻込みに伴う気泡形成を生じることなく安定して冷却シートを製造しうる最高速度は78m/minであった。この最高速度は安定しており24時間経過後も不変であった。また、シートにはオレンジ肌様欠点は認められず、表面平滑性が良好なものであった。このようにして一旦巻き取ったシートを、次いで縦方向に3.6倍、横
- 20 方向に3.9倍に二軸延伸して、215℃で熱処理をした。得られた二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性について高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

比較例7-1

- 25 冷却ロールとして表面形状が粗さ0.41 μ m(Ra)の梨地である冷却ロールを用いる以外は実施例1-1と同様の装置と方法で製膜を行った。その結果最高キャスト速度は56m/minであった。得られたシートにはオレンジ肌様の欠点が認められた。このシートをさらに二軸延伸したフィルムにはオレンジ肌様の欠点が認められ、高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を

満たしていないフィルムで、キャスト速度の高速性およびフィルム品質共にマイクロクラック表面の冷却ロールより劣っていた。

比較例 7-2

冷却ロールとして表面形状が粗さ $0.15 \mu\text{m}$ (R_a) の研磨筋を有する表面
5 の冷却ロールを用いる以外は実施例 1-1 と同様の装置と方法で製膜を行った。その結果最高キャスト速度は 44 m/min で、マイクロクラック構造の表面を有する冷却ロールに比べて、キャスト速度の高速性は大幅に低い。

また、製膜時間と共に空気の巻込みに起因する気泡が顕在化し、12 時間後には気泡欠点がなく、安定してキャストできる速度は、 41 m/min に低下した
10 。

従来の粗面では、粗さの小さい冷却ロールは高速効果が低く、しかも経時的変化が大きい。

実施例 8-1

ポリエチレンテレフタレートを溶融し、口金から厚さ $250 \mu\text{m}$ のシート状に
15 押出し、静電密着法を併用しながら下記に示すマイクロクラック表面の冷却ロールにてキャストする以外は実施例 2-1 と同様に未延伸シートを得た。引き続いてこの未延伸シートを縦多段延伸装置にて、第一段延伸は 110°C で 2 倍に、第二段は 120°C で 1.1 倍に、第三段では 110°C で 3 倍、合計延伸倍率が 6.6 倍の 3 段階縦延伸を行った。次いで横方向に 4.3 倍に延伸し、さらに 215
20 $^\circ\text{C}$ で熱処理して二軸延伸フィルムを得た。縦方向と横方向の延伸倍率の積は 28 倍であった。

冷却ロールには、真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均 125 秒のマ
イクロクラック表面（表面上の走査線 10 mm に対し交差するクラックの数が平均
150 個であり、走査線 10 mm に対し交差する全クラックの平均開口幅が
25 μm ）のものをを用いた。

得られた二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は全く認められず、フィルムの表面平滑性については高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例 8-2

実施例 8-1 と同様のキャスト装置で厚さ $190\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸シートを成形し、引き続いて 100°C で縦方向に 2.2 倍、 140°C で 4 倍に横延伸し、再度 160°C で 2.3 倍縦方向に延伸した以外は実施例 1 と同様に二軸延伸フィルムを得た。縦方向と横方向の延伸倍率の積は 20 倍であった。

得られた二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性については高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例 9-1

- 10 ポリエチレンテレフタレートを熔融し、口金から $240\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのシート状に押出し、静電密着法を併用しながら下記に示すマイクロクラック表面の冷却ロールにて速度 100 m/min でキャストする以外は実施例 2-1 と同様に未延伸シートを得た。引き続いてこの未延伸シートを縦多段延伸装置にて、第一段延伸は 110°C で 2.2 倍に、第二段は 120°C で 1.05 倍に、第三段では 90°C で 4 倍縦方向に多段延伸し、次いで横方向に 4.0 倍に二軸延伸し、さらに 215°C で熱処理して二軸延伸フィルムを得た。合計縦延伸倍率は 9.24 倍で巻き取り速度は 924 m/min であった。

- 20 冷却ロールには、真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均 115 秒のマイクロクラック表面（表面上の走査線 10 mm に対し交差するクラックの数が平均 180 個であり、走査線 10 mm に対し交差する全クラックの平均開口幅が $6\text{ }\mu\text{m}$ ）のものをを用いた。

得られた二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は全く認められず、フィルムの表面平滑性については高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

25 実施例 9-2

実施例 9-1 と同様のキャスト装置で、厚さ $220\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸シートを速度 120 m/min でキャストし、引き続いて次いで 100°C で縦方向に 2.2 倍、 140°C で横方向に 3.6 倍に横延伸し、再度 170°C で 2.7 倍縦方向に延

伸して、巻取り速度 708 m/min で巻き取る以外は実施例 1 と同様に二軸延伸フィルムを得た。合計縦延伸倍率は 5.9 倍であった。

得られた二軸延伸フィルムには全くオレンジ肌様欠点は認められず、フィルムの表面平滑性については高級ビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基

5 準を満たしていた。

実施例 10-1

マグネシウム化合物 (100 ppm)、リン化合物 (40 ppm)、アンチモン化合物 (300 ppm) を含有し、熔融時の初期蓄積電荷量が $5.9 \mu\text{C/mm}^2$ のポリエチレンテレフタレート ($T_g: 79^\circ\text{C}$ 、 $T_m: 260^\circ\text{C}$) を押出機で
10 熔融し、口金から厚さ $180 \mu\text{m}$ のシート状に押し出し、下記に示すマイクロクラック表面の冷却ロールに静電密着法を併用して密着させ固化させる以外は実施例 2-1 と同様にて未延伸シートを得た。熔融シートの着地点近傍の冷却ロール表面温度は 48°C 、シート成形の最高速度は 122 m/min であった。この未延伸シートを一旦巻取り、次いで縦方向に 3.6 倍、横方向に 3.9 倍に二軸延伸
15 して、 215°C で熱処理をした。

キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均 65 秒、表面上の走査線 10 mm に対し交差するクラックの数が平均 105 個であり、走査線 10 mm に対し交差する全クラックの平均開口幅が $7 \mu\text{m}$ のものである。

20 得られた成形シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められるが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、また粗大異物もなく、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例 11-1

25 マグネシウム化合物 (90 ppm)、リン化合物 (40 ppm)、アンチモン化合物 (280 ppm) を含有し、熔融時の初期蓄積電荷量が $5.5 \mu\text{C/mm}^2$ のポリエチレン-2, 6-ナフタレート ($T_g: 121^\circ\text{C}$ 、 $T_m: 270^\circ\text{C}$) を押出機で熔融し、口金から厚さ $160 \mu\text{m}$ のシート状に押し出して下記に示すマイ

- クロクラック表面の冷却ロールに静電密着法を併用して密着させ固化させる以外は実施例 1-1 と同様の未延伸シートを得た。熔融シートの着地点近傍のロール表面温度は 63℃、シート成形の最高速度は 88 m/min であった。この未延伸シートを一旦巻取り、次いで縦方向に 3.6 倍、横方向に 3.9 倍に二軸延伸
- 5 して、225℃で熱処理をした。

キャストに用いた冷却ロールはマイクロクラック表面のロールで、表面の真空漏洩法によって測定される通気抵抗が平均 70 秒、表面上の走査線 10 mm に対し交差するクラックの数が平均 105 個であり、走査線 10 mm に対し交差する全クラックの平均開口幅が 7 μm のものである。

- 10 得られた成形シートには極めて微弱なマイクロクラックの転写模様が認められるが、二軸延伸フィルムにはオレンジ肌様欠点は認められず、また粗大異物もなく、フィルムの表面平滑性についてビデオ用磁気記録材料のベース材料としての品質基準を満たしていた。

実施例 12-1

- 15 ポリエチレンテレフタレート (T_m: 260℃、T_g: 79℃) を口金先端温度を 280℃に設定してある T ダイから、厚さ 200 μm の熔融ポリエステルシート状物として押出し、これを表面温度 25℃に維持してあるマイクロクラック表面の回転冷却ドラムに静電密着法により密着させ冷却させながらキャスト速度を 50 m/min から除々に上昇させながらポリエステルシートを製膜した。押
- 20 出されたシート状物の口金から約 10 mm 下の表面温度は 280℃であった。

- 用いた冷却ロールは、表面のマイクロクラック部分の総面積 A_c が、熔融ポリエステルシートと接触する冷却ロールの表面 1 mm² 当り、ロール幅方向の中央部において、円周方向に角度 90° で直交する 4 箇所では 0.051 mm²、0.052 mm²、0.048 mm² および 0.049 mm² (平均値で 0.050 mm²) であった。また、冷却ロールの直径は 2.0 m、冷却ロールの幅は 1.0
- 25 m、冷却ロールのシェルの厚みは 15 mm のものを用いた。最高キャスト速度は 180 m/min まで可能であり、得られたポリエステルシートは欠点のない良好なシートが得られるのものであった。その時の冷却ロール内部に導入した冷却水

温度 (T_i) は 24°C 、冷却ロール外部に排出した冷却水温度 (T_o) は 27°C 、冷却水温度差 ($T_o - T_i$) は 3°C であった。

得られたポリエステルシートは、引続いて縦方向に 3.4 倍、横方向に 4.0 倍逐次二軸延伸し、この条件で 7 日間二軸延伸ポリエステルフイルムの製膜が可能であった。この間切断等のトラブルもなく製膜できた。また、得られた二軸延伸フィルムは表面欠点がなく透明平滑な高品質フィルムであった。

実施例 12-2 ~ 12-4 および比較例 12-1

用いたポリエステルの種類、冷却ロールの表面のマイクロクラック部分の総面積 A_c 、冷却ロールの直径、冷却ロールのシェルの厚み、冷却ロール内部に導入した冷却水温度 (T_i)、冷却ロール外部に排出した冷却水温度 (T_o)、冷却水温度差 ($T_o - T_i$) を表 1 に示すものに変えた以外は実施例 12-1 と同様にポリエステルシートおよび二軸延伸ポリエステルフイルムを製膜した。

最高キャスト速度は、得られたポリエステルシートおよび二軸延伸ポリエステルフイルムの品質、連続製膜期間およびこの間の製膜状況を表 1 に示す。尚、比較例 12-1 の鏡面冷却ロールを用いた製膜ではシート表面欠陥が発生して成形速度が上がらなかった。

尚、表 1 のポリエステルの種類の欄で、PET はポリエチレンテレフタレート ($T_m: 260^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g: 79^{\circ}\text{C}$)、PEN はポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート ($T_m: 270^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g: 121^{\circ}\text{C}$) であることを示す。

表 1

	ポリ エス テルの 種類	冷却ロール			冷却水温度			成形 シート 厚み (μm)	成形 速度 (m/min)	連続 運転 時間 (日)
		クラック 総面積 (mm^2)	直径 (m)	シール 厚み (mm)	導入 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	排出 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	温度 差 ($^{\circ}\text{C}$)			
実施例12-1	PET	0.05	2.0	10	24	27	3	140	180	7
実施例12-2	PET	0.20	0.8	7	24	27	3	30	120	10
実施例12-3	PET	0.02	3.0	20	20	24	4	350	80	6
実施例12-4	PEN	0.05	2.0	10	40	43	3	120	150	7
比較例12-1	PET	鏡面	2.0	10	24	26	2	140	60	8

請 求 の 範 囲

1. オリフィス状口金から押出された熔融ポリエステルシートを、表面に多数のマイクロクラック溝が形成されている冷却ロール上に落下させ且つ密着させそして該冷却ロール上で固化させてポリエステルシートを製造する方法であって、オリフィス口金から10mm下の熔融ポリエステルの表面温度（T、℃）を下記式（1）：

$$T_c + 20^\circ\text{C} \leq T \leq T_m + 40^\circ\text{C} \quad \dots (1)$$

- ここで、 T_c および T_m はそれぞれポリエステルの降温結晶化温度（℃）および融点（℃）であり、Tの定義は上記のとおりである、
- 10 満足するように維持し且つ熔融ポリエステルシートと接触する際の冷却ロールの表面温度を $5 \sim T_g - 20^\circ\text{C}$ の範囲に制御して冷却ロールのマイクロクラックの溝内に熔融ポリエステルからの昇華物の付着を防止しつつポリエステルシートを連続的に形成する、
- 15 ことを特徴とするポリエステルの製造法。

2. 上記冷却ロールが、該冷却ロール表面に形成された多数のマイクロクラックの溝に基づき、10,000秒以下の真空漏洩法による通気抵抗を示す、請求項1に記載の方法。

20

3. 上記冷却ロールが、該冷却ロール表面上に設けられた任意方向の長さ10mmの仮想直線に対して交差する少なくとも5本のマイクロクラックの溝を該冷却ロール表面に有し、該交差するマイクロクラックの溝の70%以上の数のマイクロクラックの溝が該仮想直線との交差点において $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の溝幅を有しそして該仮想直線と交差するマイクロクラックの溝の全数の交差点における溝幅の合計が5mm以下である、請求項1に記載の方法。
- 25

4. 多数のマイクロクラックの溝が冷却ロール表面に開口する開口溝面積の合計

が冷却ロール表面 1 mm^2 当り $0.01 \sim 0.3\text{ mm}^2$ である請求項 1 に記載の方法。

5. 冷却ロールが、内部に冷却水を導入しそして排出して冷却ロール表面上のポリエステルシートを冷却するものであり、そして排出時の冷却水の温度を導入時の冷却水の温度よりも $1 \sim 10^\circ\text{C}$ の上昇に抑える請求項 1 に記載の方法。

6. 冷却ロールのロール直径が $0.6 \sim 4.0\text{ m}$ の範囲にあり、そして冷却ロールの多数のマイクロクラックの溝を有する表面を持つシェルの厚みが $5 \sim 30\text{ mm}$ である請求項 1 に記載の方法。

7. 熔融ポリエステルシートを、熔融ポリエステルシートに静電気を付与して電荷の移動を介して冷却ロールに密着させる、請求項 1 に記載の方法。

- 15 8. 熔融ポリエステルシートがテレフタル酸を主たる酸成分とするポリエステルの熔融シートであり、その比抵抗が $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ でありそして熔融ポリエステルシートに初期蓄積電荷量が $2.5 \sim 8.5 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ となるように静電気を付与する請求項 7 に記載の方法。

- 20 9. ポリエステルシートを $65 \sim 250\text{ m}/\text{min}$ の速度で製造する請求項 8 に記載の方法。

10. 熔融ポリエステルシートが 2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするポリエステルの熔融シートであり、その比抵抗が $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ でありそして熔融ポリエステルシートに初期蓄積電荷量が $2.2 \sim 8.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ となるように静電気を付与する請求項 7 に記載の方法。

11. ポリエステルシートを $40 \sim 200\text{ m}/\text{min}$ の速度で製造する請求項 1

0に記載の方法。

- 1 2. 熔融ポリエステルシートを、熔融ポリエステルシートが冷却ロールと接触する面側の雰囲気圧力を反対面側の雰囲気圧力よりも低くして冷却ロールに
- 5 密着させる、請求項1に記載の方法。

1 3. 請求項1に記載の方法で得られたポリエステルシートを、機械軸方向および横方向に二軸延伸せしめることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルムの製造法。

10

- 1 4. 機械軸方向の延伸倍率と横方向の延伸倍率の積が4～50である請求項13に記載の方法。

1 / 1

図 1

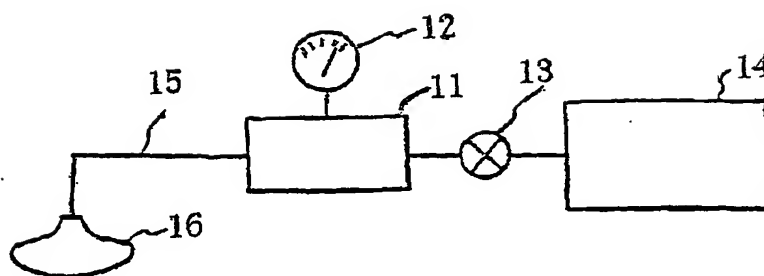
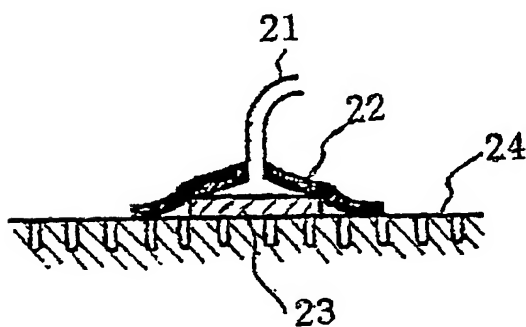


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C 47/88, B29K 67:00, B29L 7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29C 47/88, B29K 67:00, B29L 7:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-127221 A (Toray Industries, Inc.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0016], [0031], [0034] to [0039], [0047], [0050] (Family: none)	1-4, 6, 7, 12-14
Y		5, 8-9
A		10-11
Y	JP 62-196118 A (Teijin Limited), 29 August, 1987 (29.08.87), Claims 1, 2; page 3, upper left column, lines 6 to 13; lower left column, line 1 to page 4, upper left column, line 11; page 5, upper right column, line 4 to lower left column, line 19 (Family: none)	1-4, 6, 7, 12-14
Y		5, 8-9
Y	JP 6-118558 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 April, 1994 (28.04.94), Par. No. [0015]; Fig. 1 (Family: none)	5
Y	JP 62-189133 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 August, 1987 (18.08.87), page 4, upper right column, lines 12 to 19; Fig. 1 (Family: none)	8-9
A		10-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2001 (29.08.01)Date of mailing of the international search report
11 September, 2001 (11.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5654394 A (Toray Industries Inc), 05 August, 1997 (05.08.97), page 15, example 1 & JP 7-323464 A & EP 676269 A	1-9 12-14
Y	US 4478772 A (Teijin Limited), 23 October, 1984 (23.10.84), Full text & JP 58-183220 A & EP 92445 A2	1,3,4,6,7, 12-14 5,8-9
Y A	US 4604453 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 August, 1986 (05.08.86), Full text & JP 62-187724 A & EP 159817 A	8-9 10-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 47/88
B29K 67:00 B29L 7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 47/88
B29K 67:00 B29L 7:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-127221 A (東レ株式会社) 9. 5月. 2 000 (09. 05. 00) 請求項1, 【0012】, 【0016】, 【0031】, 【003 4】—【0039】, 【0047】, 【0050】段落 (ファミリ ーなし)	1-4, 6, 7, 12-14 5, 8-9 10-11
Y A		
Y	JP 62-196118 A (帝人株式会社) 29. 8月. 19 87 (29. 08. 87) 請求項1, 2, 第3頁左上欄6~13行, 左下欄1行~第4頁左上 欄11行, 第5頁右上欄4行~左下欄19行 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 12-14 5, 8-9
Y		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 01

国際調査報告の発送日

11.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥吾



4F

3034

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-118558 A (三菱製紙株式会社) 28. 4月. 1 994 (28. 04. 94) 【0015】段落, 第1図 (ファミリーなし)	5
Y A	JP 62-189133 A (東洋紡績株式会社) 18. 8月. 1987 (18. 08. 87) 第4頁右上欄12~19行, 第1図 (ファミリーなし)	8-9 10-11
Y	US 5654394. A (Toray Industries Inc) 5. 8月. 1 997 (05. 08. 97) 第15頁Example 1. & JP 7-323464 A & EP 676269 A	1-9 12-14
Y	US 4478772 A (Teijin Limited) 23. 10月. 19 84 (23. 10. 84) 全文 & JP 58-183220 A & EP 92445 A2	1, 3, 4, 6, 7, 12-14 5, 8-9
Y A	US 4604453 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 5. 8月. 1986 (05. 08. 86) 全文 & JP 62-187724 A & EP 159817 A	8-9 10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C 47/88, B29K 67:00, B29L 7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29C 47/88, B29K 67:00, B29L 7:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-127221 A (Toray Industries, Inc.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0016], [0031], [0034] to [0039], [0047], [0050]. (Family: none)	1-4, 6, 7, 12-14
Y		5, 8-9
A		10-11
Y	JP 62-196118 A (Teijin Limited), 29 August, 1987 (29.08.87), Claims 1, 2; page 3, upper left column, lines 6 to 13; lower left column, line 1 to page 4, upper left column, line 11; page 5, upper right column, line 4 to lower left column, line 19 (Family: none)	1-4, 6, 7, 12-14
Y		5, 8-9
Y	JP 6-118558 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 April, 1994 (28.04.94), Par. No. [0015]; Fig. 1 (Family: none)	5
Y	JP 62-189133 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 August, 1987 (18.08.87), page 4, upper right column, lines 12 to 19; Fig. 1 (Family: none)	8-9
A		10-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2001 (29.08.01)Date of mailing of the international search report
11 September, 2001 (11.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
Y	US 5654394 A (Toray Industries Inc), 05 August, 1997 (05.08.97), page 15, example 1 & JP 7-323464 A & EP 676269 A	1-9 - 12-14
Y	US 4478772 A (Teijin Limited), 23 October, 1984 (23.10.84), Full text & JP 58-183220 A & EP 92445 A2	1,3,4,6,7, 12-14 5,8-9
Y A	US 4604453 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 August, 1986 (05.08.86), Full text & JP 62-187724 A & EP 159817 A	8-9 10-11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSHIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Building
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 September 2001 (20.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference G-223 (TJ)	
International application No. PCT/JP01/05310	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 21 June 2001 (21.06.01)	Priority date (day/month/year) 23 June 2000 (23.06.00)
Applicant TEIJIN LIMITED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 June 2000 (23.06.00)	2000-189249	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
23 June 2000 (23.06.00)	2000-189250	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
13 July 2000 (13.07.00)	2000-212599	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
13 July 2000 (13.07.00)	2000-212600	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
31 Augu 2000 (31.08.00)	2000-262534	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Khemais BRAHMI

Telephone No. (41-22) 338.83.38



1